

SÉRIE A, n° 3277

N° D'ORDRE :

4149

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MAURICE A. BERNARD

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CARBAMATES MÉTALLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 15 décembre 1958 devant la Commission d'examen.

MM. CHAUDRON.....	} <i>Président.</i> <i>Examineurs.</i>
CHAMPETIER.....	
NORMANT.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1960



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 3277

N° D'ORDRE :

4149

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MAURICE A. BERNARD

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CARBAMATES MÉTALLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 15 décembre 1958 devant la Commission d'examen.

MM. CHAUDRON.....	<i>Président.</i>
CHAMPETIER.....	} <i>Examineurs.</i>
NORMANT	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	GALLIEN	T	Embryologie.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	EICHMORN	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale	DE CUGNAC	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	THELLIER	T	Physique du Globe.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	GRIVET	T	Radioélectricité.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	PONCIN	T	Mécanique générale.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	QUELET	T	Chimie organique.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique math.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
PLANTEFOL	T	Botanique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	JUNG	T	Pétrographie.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Phys. céleste.
WYART	T	Minéralogie.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
TEISSIER	T	Zoologie.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	M. PRUVOST	T	Géologie.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).
MONNIER	T	Physiologie générale.	HOGART	T	Minéralogie.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
COULOMB	T	Physique du Globe.	GUINIER	T	Physique des solides (P.C.B.).
M ^{lle} COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	JOST	T	Physiologie comparée.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
P. DRACH	T	Zoologie.	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégral.
KASTLER	T	Physique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
EPHRUSSI	T	Génétique.	MALAVARD	T	Aviation.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	NORMANT	T	Chimie organique.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	BUYAT	T	Botanique (E.N.S.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	DUGUÉ	T	Statistiques math.
ARNULF	T	Optique appliquée.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
M. MORAND	T	Enseignement de physique.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
SOLEILLET	T	Physique.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
DANJON	T	Astronomie.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	CHADEFAUD	T	Botanique.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
PETIT	T	Biologie maritime.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie générale.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	SALEM	T	Mathématiques générales.
			LELONG	T	Mathématiques générales.
			DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
			FRÈSMANN	T	Topologie algébrique.
			FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
			GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.



PROFESSEURS (*suite*).

GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.)	MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).
PISOT	T	Calcul des probabilités.	OLMER	T	Énergétique générale.
E. ROCH	T	Géologie.	ROUAULT	T	Physique générale.
SCHRAZMANN		Astrophysique.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	BARCHEWITZ		Chimie physique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	BROSSEL	T	Biologie animale (P.C.B.).
JOLIOT	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	BUSER	T	Biologie végétale (P.C.B.).
LENNUIER		Physique (P.C.B.).	CAMUS		Biol. végétale (P.C.B.).
RIZET		Génétique.	CASTAING		Physique générale.
ROUTHIER		Géologie appliquée.	CURIEN		Minéralogie et Cristallographie.
M ^{me} TONNELAT		Théories physiques.	MOYSE		Physiologie végétale.
DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.).	NOIRROT		Évolution des êtres organisés.
SOUGHAY		Chimie générale.	PANNETIER		Chimie (P.C.B.).
AIGRAIN		Physique (P.C.B.).	POSSOMPES		Biol. animale (P.C.B.).
BRUSSET		Chimie minérale.	PULLMAN		Chimie théorique.
M. LÉVY		Physique théorique.	TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité.
LENORMANT		Physiologie.	TONNELAT		Biol. physico-chimique.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	VILLE		Économétrie.
M ^{me} HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.).	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	DODÉ		Chimie.
BRUN		Méc. expér. des fluides.	FREYMAN		Physique (S.P.C.N.).
LEDERER	T	Chimie biologique.	GUINOCHET		Biol. végétale (Orsay).
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.	ROLLET		Chimie (P.C.B.).
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	M ^{me} JOSIEN		Chimie (P.C.B.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	CHEVALLEY	T	Géom. alg. et théor.
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	DESNUELLE	T	Chimie biologique.
J. E. DUBOIS	T	Chimie (S.P.C.N.).			
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).			

Secrétaire Général C. MONIER.

REMERCIEMENTS

Je prie mon maître, M. L. Hackspill, membre de l'Institut, de vouloir bien accepter l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire de Chimie minérale à l'École des Hautes Études, pour m'avoir fixé le sujet de ce travail et m'avoir fourni, à maintes reprises, durant mes recherches, des conseils éclairés et des encouragements amicaux qui me furent extrêmement précieux. Que MM. Chaudron, membre de l'Institut, Champetier, membre de l'Institut, et Normant, qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury, reçoivent l'hommage de ma respectueuse reconnaissance. Que mes camarades de laboratoire et tout spécialement M. R. Setton, Maître de Recherches au C. N. R. S., trouvent ici l'expression de ma gratitude pour l'aide et les conseils qu'ils m'ont fournis.

ÉTUDE DE QUELQUES CARBAMATES MÉTALLIQUES (*)

Par MAURICE-A. BERNARD

INTRODUCTION

L'acide carbamique de formule $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{OH}$ est un composé qui n'a pas été isolé car il se décompose rapidement dès qu'on cherche à le former. Par contre certains de ses dérivés sont connus depuis longtemps en particulier ses esters ou uréthannes ⁽¹⁾, des sels dont le plus connu est le carbamate d'ammonium ⁽²⁾ à ⁽⁸⁾ qui s'obtient par union de l'anhydride carbonique et de l'ammoniac.

PRÉPARATION DES CARBAMATES

1^o Méthodes de préparation.

Les méthodes de préparation des carbamates peuvent se classer d'après le milieu réactionnel utilisé. On peut, en effet, obtenir des carbamates par réaction entre des phases solides ⁽⁹⁾ ⁽¹⁰⁾, en solution

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 15 décembre 1958 devant la Commission d'examen.

(1) V. GRIGNARD, *Traité de chimie organique*, Masson, Paris, 1937, 14.

(2) DAVY, *Edimb. Phil. J.*, 1834, 16, 245.

(3) ROSE, *Ann. Chem. Ph. Lieb.*, 1839, 30, 47.

(4) BASAROFF, *J. Chem. Soc.*, 1868, 21, 194 ; *J. prakt. Chem.*, 1870, 2, 1, 283.

(5) DIVERS, *J. prakt. Chem.*, 1868, 105, 478 ; *Phil. Mag.*, 1868, 36, 126 ; *Chem. News*, 1870, 22, 73 ; *J. Chem. Soc. London*, 1870, 23, 171, 359, 364.

(6) GAY-LUSSAC, *Mém. Arcueil*, 1889, 2, 207.

(7) T. YOSHIDA, *Proc. Imp. Acad.*, 1936, 12, 191.

(8) P. PASCAL, *Nouveau traité de chimie minérale*, Masson, Paris, 1956, 10.

(9) I. G., *Brevet français* n° 696 374, 1930.

(10) SOCIÉTÉ D'ÉTUDES CHIMIQUES POUR L'INDUSTRIE ET L'AGRICULTURE, *Brevet français* n° 687 129, 1929.

aqueuse ⁽¹¹⁾ à ⁽¹⁷⁾, dans des solvants organiques ⁽¹⁸⁾, ou enfin dans l'ammoniac liquide.

Sauf cas particuliers, ou bien lorsque les carbamates servent uniquement d'intermédiaires pour la préparation d'autres corps (cyanates, cyanamides, carbonates) les méthodes de préparation par voie sèche ou en solution aqueuse sont inapplicables du fait de la médiocre stabilité thermique des carbamates et de leur rapide dégradation par l'eau. Cette « hydrolyse » facile a orienté certains chercheurs vers l'utilisation de solvants non aqueux : benzène, pétrole ⁽¹⁸⁾, etc., et surtout ammoniac liquide.

Dans ce dernier cas trois méthodes ont été préconisées pour préparer des carbamates. Elles utilisent toutes comme point de départ du carbamate d'ammonium obtenu *in situ* par action du gaz carbonique gazeux ou solide sur l'ammoniac liquide.

Les métaux alcalins, sodium par exemple, dissous dans l'ammoniac liquide réagissent sur le carbamate d'ammonium suivant la réaction ⁽¹⁹⁾ :



Pour cela, on envoie un courant de CO_2 dans la solution bleue de sodium dans l'ammoniac.

Nous avons préparé de cette façon des échantillons de carbamate de sodium et de potassium. Ils ne présentent pas de différence avec ceux obtenus par la double décomposition saline qui sera décrite dans le prochain paragraphe. La préparation est rendue difficile par la formation de croûtes dures de carbamate d'ammonium empêchant l'agitation et obstruant les orifices du récipient. Il faut ensuite éliminer par chauffage l'excès de carbamate d'ammonium. Enfin, la méthode n'est pas généralisable, les solutions métalliques stables dans l'ammoniac se limitant pratiquement à celles de sodium et de potassium.

Une deuxième méthode de préparation utilise l'action des amidures

⁽¹¹⁾ DRECHSEL, *J. prakt. Chem.*, 1875, **41**, 284 et 1877, **2**, 16, 180 à 200 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1879, **31**, 397.

⁽¹²⁾ N. CARO, A. R. FRANCK et H. A. FRANCK, Brevet américain n° 2 002 656, 1935.

⁽¹³⁾ THE MATHIESON ALKALI WORKS, Brevets américains n°s 1 964 723, 1933, 2 003 378, 1935 ; brevet français n° 751 609, 1933.

⁽¹⁴⁾ THE MATHIESON ALKALI WORKS et R. B. MACMULLIN, Brevet anglais, n° 401 554, 1933 ; Brevet français n° 751 700, 1933.

⁽¹⁵⁾ Geo. L. CUNNINGHAM et R. B. MACMULLIN, Brevets américains n°s 1 964 723 et 1 969 516, 1933.

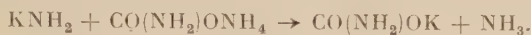
⁽¹⁶⁾ W. K. MACREADY, Brevets anglais n°s 422 908, 1933, 437 453, 1935.

⁽¹⁷⁾ TOSINORI KUKI et RYASABURO HARA, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, **43**, suppl. 118, 21.

⁽¹⁸⁾ C. BOSCH, Brevet américain n° 1 211 293, 1917.

⁽¹⁹⁾ RENGADE, *Bull. Soc. Chim.*, 1904, **31**, 565.

sur le carbamate d'ammonium ⁽²⁰⁾. En particulier l'amidure de potassium donne :



On obtient également les dérivés dipotassiques :

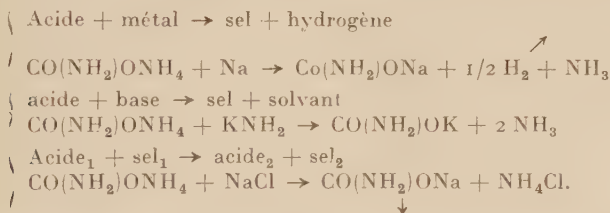


provenant des deux formes tautomères de l'acide carbamique.

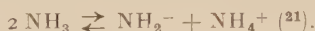
La généralisation est également difficile du fait de l'insolubilité des amidures (autres que KNH_2) dans l'ammoniac.

La troisième méthode utilise une double décomposition entre un sel métallique et le carbamate d'ammonium. Elle sera étudiée dans le prochain paragraphe.

Notons que les trois méthodes signalées ci-dessus se ramènent aux schémas classiques :

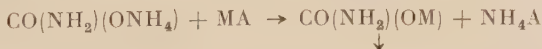


En effet les ions NH_2^- et NH_4^+ sont dans l'ammoniac liquide les supports des fonctions base et acide puisque :



2° Double décomposition dans l'ammoniac liquide. Généralités.

a) **Principe.** — Cette méthode repose sur une réaction du type :



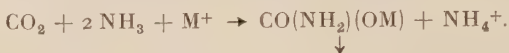
MA étant un sel du métal M dont on veut préparer le carbamate. Elle est possible dans ce sens grâce à l'insolubilité presque totale des carbamates dans l'ammoniac liquide à l'exception du carbamate d'ammo-

⁽²⁰⁾ J. S. BLAIR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 87, 95.

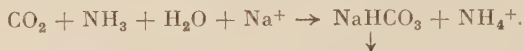
⁽²¹⁾ FRANKLIN, *The nitrogen system of compounds*, R. P. C., New York, 1935.

niun légèrement soluble (environ 1,5 g/l). Le carbamate d'ammonium résulte de l'action du gaz carbonique sur l'ammoniac liquide.

La réaction peut donc s'écrire :



Elle présente, sous cette forme, une certaine similitude avec la réaction principale du procédé Solvay pour la fabrication du carbonate de sodium :



De nombreux brevets ont d'ailleurs été pris pour appliquer cette réaction à la fabrication ultérieure des carbonates de sodium et de potassium (^{21 bis}) à (³²). Nous avons cherché à la mettre au point pour la préparation au laboratoire des carbamates purs, et nous avons jugé avantageux, à cet effet, de préparer le carbamate d'ammonium après avoir dissout le sel du métal dans l'ammoniac liquide de telle sorte que le carbamate d'ammonium à peine formé en solution réagisse sur le sel en donnant le carbamate insoluble.

b) Appareillage. — Il comporte essentiellement un tube de verre pyrex d'environ 500 cm³ de capacité fermé par un rodage cône traversé par la tige d'un agitateur mécanique. Un ajutage latéral permet l'évacuation de l'ammoniac gazeux à travers une colonne desséchante. Le tube est refroidi par un vase Dewar contenant un mélange acétone-neige carbonique.

c) Marche d'une expérience. — Nous introduisons dans le tube refroidi 200 à 300 cm³ d'ammoniac liquide. Nous utilisons l'ammoniac industriel de synthèse provenant d'une bouteille maintenue inclinée.

(^{21 bis}) KALI INDUSTRIE A. G., THORSELL et KRISTENSSON, Brevet anglais n° 300 629, 1927.

(²²) WINTERSHALL A. G., Brevet anglais n° 348 825, 1929.

(²³) AUDRIETH, *Angew. Chem.*, 1932, **45**, 385.

(²⁴) SIRO VENTURA, SVEKITI ABE, RYUSABURO HARA, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1932, 35.

(²⁵) I. G. FARBENINDUSTRIE A. G., Brevet français n° 730 759, 1933.

(²⁶) NAOTO KAMEYAMA, SHUN ICHI, KUROSAWA et TAKEO MIKI, *J. Soc. Chem. Ind., Japan*, 1933, 36.

(²⁷) C. KRICHER, A. WEISS et K. O. SCHMITT, Brevet allemand n° 600 485, 1934.

(²⁸) THORSELL et KRISTENSSON, Brevet américain n° 2 002 681, 1935.

(²⁹) I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. Brevet allemand n° 608 468, 1935.

(³⁰) B. B. VASILEV, E. SEPEROVICH et V. M. FRIDMAN, *J. Chem. Ind. U.S.S.R.*, 1937, **14**, 719; 25 et **14**, 818, 24.

(³¹) TOSINORI KUKI, SIRO NIWA et RYOSABURO HARA, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, **43**, suppl. 76, 9.

(³²) L. ROSENSTEIN, Brevet américain n° 2 534 298, 1950.

L'ammoniac, tel qu'il sort du tube, ne contient pratiquement comme impuretés qu'un peu d'eau, dont la quantité augmente à la suite des manipulations à l'air libre. Cependant, l'expérience nous a montré que cette eau n'affectait que de façon négligeable les carbamates que nous avons préparés. Nos premiers essais ⁽³³⁾ nous avaient donné des sels légèrement hydrolysés, mais par la suite, en opérant plus rapidement, nous avons pu réduire l'hydrolyse à un faible pourcentage.

Nous dissolvons alors dans l'ammoniac liquide le sel du métal dont nous voulons préparer le carbamate en prévoyant un excès assez large d'ammoniac par rapport aux chiffres de solubilité du sel.

Nous introduisons ensuite rapidement de l'anhydride carbonique en quantité légèrement inférieure à la quantité stœchiométrique, afin d'éviter la présence de carbamate d'ammonium dans le précipité.

On peut utiliser l'anhydride carbonique à l'état gazeux. Il est alors possible de dessécher le gaz provenant d'une bouteille et d'évaluer son volume grâce à un débit-mètre. Mais le carbamate d'ammonium qui se forme immédiatement obstrue l'orifice du tube amenant le gaz carbonique. Il est plus commode de verser rapidement de la neige carbonique dans la solution ammoniacale.

La quantité d'eau introduite de cette façon est très faible. La perte de CO_2 est également faible et ne gêne d'ailleurs pas la suite des opérations.

Le tube est alors fermé et son contenu, toujours refroidi, agité mécaniquement. Le rendement semble amélioré si l'agitation est longue. Nous avons empiriquement porté les durées d'agitation de 2 à 4 ou 5 heures. Ayant en vue la fabrication de sels purs et non le rendement, nous n'avons cependant pas cherché à étudier l'influence sur ce rendement du temps d'agitation, de la température, des proportions de constituants introduits dans le solvant. Cependant, dans presque tous les essais où nous les avons mesurés, les rendements sont bons, variant entre 60 p. 100 et 90 p. 100, ce qui, compte tenu des pertes multiples, correspond, dans le meilleur cas, à des réactions pratiquement totales.

L'agitation terminée, le contenu du tube est filtré à la trompe à eau sur un filtre en verre fritté. Le précipité est lavé à plusieurs reprises avec de l'ammoniac liquide et essoré. Toutes ces opérations pratiquées sous la hotte, doivent être menées aussi rapidement que possible, afin d'éviter l'hydrolyse du carbamate par l'humidité atmosphérique. Le filtrat est alors introduit dans un flacon sec relié à l'extérieur par l'intermédiaire d'une colonne desséchante. Après 24 heures, le sel sec est broyé au mortier et enfermé dans des tubes bien bouchés. Les carbamates ainsi préparée se conservent très bien et l'analyse après plusieurs mois ne montre pas de variations sensibles dans leur composition.

⁽³³⁾ M. BERNARD, *C. R. Acad. Sci.*, 1956, 243, 844.

d) Conditions de réalisation. — La technique décrite ci-dessus est applicable à un grand nombre de sels. Elle nécessite toutefois trois conditions qui, en fait, restreignent un peu les possibilités.

1) Il faut d'abord que le sel utilisé au départ soit soluble dans l'ammoniac liquide. Or, les sels relativement solubles (5 p. 100 ou plus en poids) se réduisent pratiquement aux halogénures (surtout iodures et bromures) aux cyanures et sulfocyanures, et pour les oxysels, aux nitrates, perchlorates, nitrites et persulfates ⁽³⁴⁾.

2) Il faut, en plus, que ce sel soit anhydre, et l'on sait que les sels les plus solubles dans un solvant polaire sont en général les plus facilement solvatés et en particulier les plus difficiles à obtenir en anhydres.

3) Enfin, le sel introduit dans l'ammoniac peut y subir une ammoniolyse partielle ou totale perturbant la marche de la réaction prévue. C'est, en particulier, le cas des halogénures qui subissent une ammoniolyse croissant en même temps que le caractère covalentiel de la molécule augmente (c'est-à-dire croissant des chlorures aux iodures) ⁽³⁵⁾. Nous en verrons un exemple avec l'iodure de mercure.

Nos essais ont presque tous été menés avec, au départ, un nitrate ou exceptionnellement un bromure, iodure ou perchlorate réunissant les conditions indiquées ci-dessus.

e) Analyses. — Les analyses que nous avons pratiquées mettent en jeu des techniques classiques. Nous procédons en général sur chaque sel à cinq essais différents :

1) Dosage du métal.

2) Pesée du gaz carbonique dégagé par attaque acide, avec un appareil de Schroëttter.

3) Dosage de l'ammoniac total déplacé par la soude concentrée et reçu dans une solution titrée d'acide sulfurique dosé en retour (méthode de Schloesing).

4) Discrimination des groupements NH_2 et NH_4 (ou NH_3) par action successive de solutions alcalines de NaClO et NaBrO .

5) Action du réactif de Fischer sur le carbamate dissous dans l'acide acétique anhydre ⁽³⁶⁾.

Les trois premiers essais sont évidemment indispensables, mais ils ne sont pas absolument concluants même s'ils donnent des résultats qui concordent à très peu près avec la formule présumée du carbamate.

⁽³⁴⁾ LINHARD et STEPHENS, *Z. physik. Chem.*, 1933, A **167**, 87.

⁽³⁵⁾ AUDRIETH et KLEINBERG, *Non aqueous solvents*, J. Wiley, New York, 1953, 84.

⁽³⁶⁾ F. MARTIN, Société chimique de France, séance du 14 février 1958, cf. *Bull. Soc. Chim.*, 1958, 4, 430.

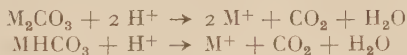
Par exemple, les trois premiers essais donnent à 5 p. 100 près les mêmes résultats pour $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{ONa}$ et $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)(\text{ONH}_4)$ en mélange équimolaire.

Or, une solution alcaline de NaClO ne dégrade pas le groupement $-\text{NH}_2$ des carbamates et n'aura donc aucune action sur $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{ONa}$. Par contre, la même solution oxydara le groupement $-\text{NH}_4$ de $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{ONH}_4$ avec un dégagement d'azote correspondant ⁽³⁷⁾. NaBrO en solution alcaline dégage quantitativement tout l'azote tant des groupements $-\text{NH}_2$ que des groupements $-\text{NH}_4$, ce qui permet de recouper le dosage de l'ammoniac par la méthode de Schloesing. Ces réactions sont surtout utiles dans le cas où le carbamate cristallise avec des molécules d'ammoniac. Cet ammoniac est alors mis en évidence et dosé séparément du $-\text{NH}_2$ par la solution de NaClO .

L'utilisation du réactif de Fischer ⁽³⁸⁾ permet également de discriminer les carbamates des carbonates et éventuellement de les doser l'un et l'autre. En effet, dissous dans l'acide acétique anhydre, un carbamate est décomposé comme suit :



c'est-à-dire sans production d'eau, alors qu'un carbonate mono ou bimallique réagit suivant :



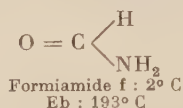
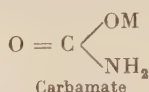
c'est-à-dire avec production d'une molécule d'eau par molécule de sel, cette eau pouvant être dosée par le réactif de Fischer. En résumé, un carbamate ne doit pas réagir sur une solution de NaClO (s'il est dépourvu d'ammoniac de cristallisation) et ne doit pas décolorer en milieu acétique le réactif de Fischer. Nous avons vérifié également dans nos essais que l'anion auxiliaire introduit au départ avec le métal (NO_3^- , I^- , Br^- , ClO_4^-) avait bien été éliminé sous forme de sel d'ammonium lors de la filtration et du lavage.

f) Solvants des carbamates. Détermination cryométrique des masses molaires. — Si l'on excepte l'eau, les carbamates sont peu ou pas solubles dans la plupart des solvants usuels. Après de nombreux essais, nous avons constaté que le meilleur solvant des carbamates (sauf du carbamate de plomb) est la formiamide (méthanamide) HCONH_2 ,

⁽³⁷⁾ FENTON, *Chem. J. Society*, 1879, **35**, 12 et 1882, **41**, 262 ; *Proc. Roy. Soc.* 1885, **39**, 386.

⁽³⁸⁾ K. FISCHER, *Angew. Chem.*, 1935, **48**, 394.

ce qui peut se justifier par la constante diélectrique élevée de ce corps et par une certaine similitude formulaire avec les carbamates :



Les solutions obtenues paraissent stables et le carbamate peut en général être précipité inaltéré de sa solution par addition d'alcool ou d'éther en excès.

Ceci nous a engagé à faire la cryoscopie des carbamates dans la formiamide.

Les masses molaires sont obtenues classiquement par la relation :

$$M = \frac{K}{\lim \left(\frac{\Delta\theta}{C} \right)_{C \rightarrow 0}}$$

$\Delta\theta$ abaissement cryoscopique, C titre de la solution $\left(\frac{\text{masse soluté}}{\text{masse solvant}} \right)$ et K constante cyoscopique, l'extrapolation étant faite graphiquement.

Des essais effectués avec de l'urée pure nous ont donné pour valeur de la constante cryoscopique $K = 3\,700$, ce qui est en assez bon accord avec les valeurs publiées ⁽³⁹⁾ à ⁽⁴¹⁾.

3° Application à quelques carbamates.

Par double décomposition dans l'ammoniac liquide, ainsi qu'il a été exposé ci-dessus, nous avons préparé à l'état de pureté les carbamates des métaux suivants :

Colonne I _A du tableau périodique	Lithium, sodium, potassium, rubidium, césium.
Colonne I _B du tableau périodique	Cuivre II, argent.
Colonne II _A du tableau périodique	Magnésium, calcium, strontium, baryum.
Colonne IV _B du tableau périodique	Plomb.

⁽³⁹⁾ BRUNI TROVANELLI, *Atti Accad. Lincei, R. C. Sci. fis.*, 1904, **5**, 1311, 179.

⁽⁴⁰⁾ WALDEN, *Chem. Zbl.*, 1912, **4**, 122.

⁽⁴¹⁾ WINTHER, *Z. physik. Chem.*, 1933, **60**, 585.

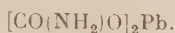
a) **Analyses.** — Elles sont en bon accord avec les formules suivantes :

$\text{CO}(\text{NH}_2)\text{OM}$ pour les alcalins (I_A) sauf $[\text{CO}(\text{NH}_2)\text{OLi}]_2(\text{NH}_3)$.

$[\text{CO}(\text{NH}_2)\text{O}]_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ $[\text{CO}(\text{NH}_2)\text{O}]\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$.

$[\text{CO}(\text{NH}_2)\text{O}]_2\text{M}$ par les alcalino-terreux (II_A) sauf $[\text{CO}(\text{NH}_2)\text{O}]_2\text{Mg}(\text{NH}_2)$

et enfin :



La solvation de certains cations résulte évidemment du solvant utilisé. Les molécules d'ammoniac sont toujours fixées solidement sur le métal. La discrimination entre l'azote de ces molécules est l'azote du groupement NH_2 se fait par oxydation avec NaClO .

Citons à titre d'exemple les résultats d'une analyse d'un carbamate de rubidium (⁴²).

Analyse $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{ORb}$.

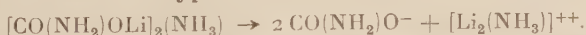
	CO_2	NH_2	Rb
Calc. p. 100 .	30,2	10,8	59
Tr. p. 100 .	29,6	10,8	58,2

b) **Cryoscopie.** — La cryoscopie des carbamates dans la formiamide donne des masses molaires apparentes en bon accord avec les masses molaires réelles si l'on suppose une ionisation totale des carbamates en solution.

Citons à titre d'exemples :

Carbamates	Rb	Cs	Ag	Cu	Li
Masses molaires apparentes :					
$M_a = K \lim \left(\frac{c}{\Delta t} \right)_{c \rightarrow 0}$	75	98	100	90	52,5
M = masses molaires réelles	146	193	202	250,5	150,9
Rapport $\frac{M}{M_a}$	1,94	1,96	2,02	2,8	2,9

Il n'y a difficulté d'interprétation que pour le lithium. On peut supposer une ionisation du type :



(⁴²) M. BERNARD, *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **243**, 1528.

Cependant l'étude de l'hydrolyse du carbamate de lithium (voir seconde partie) semble indiquer un processus différent d'ionisation dans l'eau avec formation de cation Li^+ en libération d'ammoniac.

c) **Propriétés organoleptiques.** — Ainsi préparés les carbamates sont des solides pulvérulents, légèrement hygroscopiques, à forte odeur d'ammoniac. Ils sont blancs avec des nuances diverses à l'exception du carbamate de cuivre bleu-violet. Les carbamates alcalins sont très facilement solubles dans l'eau sans dégagement gazeux ni effet thermique sensible si la dilution est suffisante. En fait, la transformation des carbamates en carbonates est assez rapide en solution aqueuse. Elle se produit également lentement en atmosphère humide, mais les carbamates sont stables en vase clos. Dans le cas des carbamates de rubidium et de césium, elle fournit une méthode possible de préparation des carbonates de ces deux métaux à partir des iodures, bromures ou nitrates.

Les carbamates d'argent et de cuivre sont également solubles dans l'eau. La solution de carbamate de cuivre a la couleur bleu typique des ions cupritétramine. D'ailleurs l'hydrolyse ne provoque pas dans les deux cas la formation d'un précipité.

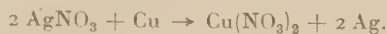
Les carbamates alcalino-terreux sont également solubles dans l'eau mais la solution limpide obtenue se trouble au bout de quelques secondes par suite de la formation de carbonates insolubles. Le trouble s'accroît rapidement avec le temps et s'accompagne d'un précipité blanc, ce qui met en évidence de façon particulièrement suggestive l'hydrolyse rapide des carbamates. Cette hydrolyse est très notablement retardée par l'addition de soude. En milieu de pH élevé, le précipité n'apparaît qu'au bout de plusieurs minutes.

Le carbamate de plomb enfin semble très peu soluble dans l'eau. La fraction solubilisée est d'ailleurs hydrolysée rapidement et donne un précipité de carbonate basique. La stabilité des carbamates étant plus grande dans une solution ammoniacale concentrée et froide que dans l'eau pure il est possible après dissolution dans l'ammoniaque de les précipiter par un excès d'alcool ou d'un mélange alcool-éther. On obtient en général par cette méthode une cristallisation plus apparente que par la méthode de préparation dans l'ammoniac. Le carbamate de sodium donne des cristaux allongés en aiguilles prismatiques, le carbamate d'argent des feuillets brillants, etc.

d) **Carbamate de cuivre II** ⁽⁴³⁾. — Les sels usuels de cuivre solubles dans l'ammoniac liquide sont tous hydratés et difficiles à obtenir anhydres. Nous avons donc préparé du nitrate de cuivre anhydre par dépla-

⁽⁴³⁾ M. BERNARD, *C. R. Acad. Sci.*, 1958, 246, 120.

cement électro-chimique dans l'ammoniac liquide (⁴⁴). Nous agitions à cet effet dans une bombe d'acier inoxydable pendant une dizaine d'heures de l'ammoniac liquide, du nitrate d'argent et un excès de cuivre réduit en poudre d'après l'équation :



↓

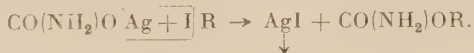
Nous avons essayé sans succès de préparer un carbamate cuivreux. Les résultats ne sont pas probants tant à cause de la faible solubilité des sels de cuivre I utilisés au départ, cyanure et thiocyanate, que de l'oxydation très facile à l'air de la solution obtenue.

e) **Carbamate d'argent** (⁴³). — Contrairement aux autres carbamates déjà mentionnés, le carbamate d'argent (tel que nous l'avons préparé) possède une stabilité médiocre à la lumière et à la chaleur. La lumière le décompose, en effet, lentement (une dizaine de jours) en donnant un produit jaune, puis marron foncé. Cette transformation est très rapide à chaud (même à l'obscurité). Chauffé sous vide, le carbamate d'argent brunit progressivement et explose violemment vers 95° C en laissant un résidu d'argent métallique. L'analyse du produit brun foncé obtenu par chauffage est en bon accord avec la formule $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OCN}$ (cyanate d'argenti-diamine).

On sait d'ailleurs qu'en principe les carbamates alcalins donnent à chaud des cyanates et les carbamates alcalino-terreux des cyanamides (¹¹) :



Nous avons essayé des réactions de double décomposition en opposant le carbamate d'argent à des iodures d'alcoyles, espérant par exemple une synthèse des uréthannes :



↓

Le carbamate d'argent et l'iode, en solution dans la formiamide, sont chauffés vers 50° C, à l'obscurité, en agitant. Dans ces conditions, l'élimination de l'iode d'argent se fait bien, mais n'est quantitative qu'avec un large excès d'iode. En effet, la formation de AgI s'accompagne de la libération des 2 NH_3 du cation $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ et cet ammoniac réagit vraisemblablement sur l'iodeure en donnant des amines par réaction d'Hoffmann. Il n'est pas exclu, en outre, que ces amines (ou l'ammoniac) réagissent sur l'uréthane en donnant une urée substituée.

(⁴⁴) GUNTZ et MARTIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1910, **7**, 313.

Nous n'avons pas cherché, dans ces conditions, à isoler cette uréthane par fractionnement.

Pour réaliser cette synthèse des uréthanes nous avons alors cherché à préparer les carbamates de mercure et de plomb.

f) Carbamate de mercure II. — Le seul sel usuel de mercure II non hydraté et très soluble dans l'ammoniac liquide est l'iodure HgI_2 . Cependant, l'essai classique mené avec cette solution conduit à un mélange par suite de l'ammoniolyse de l'iodure de mercure ⁽³⁵⁾ :



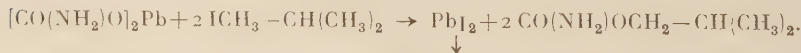
Nous avons essayé sans succès de supprimer cette ammoniolyse en opérant avec une solution contenant un fort excès d'ions NH_4^+ . L'équilibre rétrograde bien vers la gauche, mais il subsiste encore une petite quantité de Hg_2NI , et dans ces conditions l'action de CO_2 conduit à un mélange de couleur rouge orangé et d'apparence hétérogène.

Ce mélange se montre sensible à l'échauffement et explose avec violence vers 130°C . Nous n'avons pas essayé de le fractionner. D'ailleurs, le carbamate de mercure II, s'il existe, est très probablement uni à des molécules d'ammoniac (le caractère « azophile » du mercure est bien connu), ce qui entraîne pour les réactions avec les halogénures le même inconvénient que le carbamate d'argent.

g) Carbamate de plomb. — Nous n'avons pas eu de difficultés, par contre, pour préparer le carbamate de plomb à partir de l'iodure PbI_2 . Mais le carbamate de plomb est peu — ou pas — soluble dans tous les solvants usuels, y compris la formiamide.

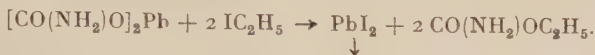
L'élimination d'un sel de plomb par réaction du carbamate sur un halogénure (ou sur un sulfate) d'alcoyle se présente donc *a priori* sous un jour plus défavorable que pour le carbamate d'argent soluble (et ionisé) dans la formiamide.

Nous avons cependant effectué des essais en chauffant des iodures d'alcoyle et le carbamate de plomb en suspension dans des solvants variés. Avec un solvant de moment électrique nul ou faible (cyclohexane ou toluène), l'élimination de l'iodure de plomb n'est quantitative qu'à chaud et avec les iodures de poids moléculaire élevé. Par exemple, l'iodure d'isobutyle réagit dans le toluène bouillant à reflux sur le carbamate de plomb avec élimination quantitative de l'iodure de plomb. La distillation fractionnée du filtrat permet alors d'isoler le carbamate d'isobutyle insoluble dans l'eau ($F : 50^\circ \text{C}$) :



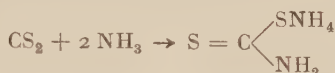
L'utilisation comme solvant du nitrobenzène de moment électrique élevé permet la réaction à chaud avec les premiers termes. L'iodure

d'éthyle en particulier, donne avec le carbamate de plomb l'uréthane ordinaire facilement caractérisable après extraction par l'eau :

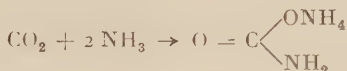


4° Essai de synthèse des dithiocarbamates métalliques.

On sait que le sulfure de carbone réagit sur l'ammoniac en donnant du dithiocarbamate d'ammonium ⁽⁴⁵⁾ :



suivant une réaction semblable à celle de l'anhydride carbonique sur l'ammoniac :



Cette similitude nous a engagé à tenter une synthèse des dithiocarbamates métalliques en utilisant la méthode qui nous a permis la synthèse des carbamates, mais en remplaçant CO_2 par CS_2 .

En fait, l'addition de CS_2 à une solution de NaNO_3 dans l'ammoniac n'amène la formation d'aucun précipité. Un essai identique, mené avec du nitrate d'argent, ne nous a pas donné non plus le résultat escompté. Nous avons seulement constaté, par suite de l'hydrolyse du thiocarbamate d'ammonium à l'air humide, la formation lente d'un précipité de sulfure d'argent noir.

COMPORTEMENT DES CARBAMATES EN SOLUTION AQUEUSE

I. — Position du problème.

Nous avons déjà signalé, à plusieurs reprises, la transformation assez rapide en solution aqueuse des carbamates en carbonates. L'hydratation du carbamate d'ammonium, en particulier, signalée après la découverte de ce corps pur ⁽⁵⁾, a fait l'objet d'un assez grand nombre

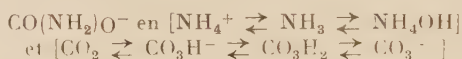
⁽⁴⁵⁾ V. GRIGNARD, *Traité de chimie organique*, Masson, Paris, 1937, 10, 742.

de travaux tant sur la cinétique de la transformation que sur son mécanisme ⁽³⁷⁾ et ⁽⁴⁶⁾ à ⁽⁵⁴⁾. L'étude est rendue difficile par le grand nombre d'équilibres acide-base (au sens de Bronsted) dont la solution est le siège. L'équilibre carbamate-carbonate d'ammonium peut être considéré comme un cas particulier d'un problème plus général : les équilibres dans le système ternaire CO_2 , NH_3 , H_2O ⁽⁵⁵⁾ à ⁽⁵⁷⁾.

Il n'est pas étonnant, dans ces conditions, que de nombreuses obscurités subsistent encore, tant sur le mécanisme que sur l'ordre de grandeur des constantes de certaines de ces réactions. La constante d'acidité de l'acide carbamique, par exemple, varie de 10^{-7} ⁽⁵³⁾ à 10^{-12} ⁽³⁷⁾ suivant les auteurs. Enfin, aucun travail quantitatif ne semble avoir été fait sur le comportement des carbamates métalliques (autres que le carbamate d'ammonium) en solution aqueuse.

II. — Méthode d'étude.

Quel qu'en soit le mécanisme réel, l'action de l'eau amène la transformation (en solution diluée) de l'anion :



du fait des équilibres réversibles classiques existant entre ces différentes espèces chimiques (aux températures inférieures à 50° C, il n'y a pas formation, en solution, d'urée ou de guanidine). Du point de vue de l'étude cinétique, le problème est donc de doser au temps t après la mise en solution du carbamate, soit $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{O}^-$ non transformé, soit l'ensemble $[\text{NH}_3, \text{NH}_4^+, \text{NH}_4\text{OH}]$, soit l'ensemble $[\text{CO}_2, \text{CO}_3\text{H}^-, \text{CO}_3\text{H}_2, \text{CO}_3^{--}]$.

⁽⁴⁶⁾ NOLF, *Z. physiol. Chem.*, 1897, **23**, 506.

⁽⁴⁷⁾ J. J. R. MACLEOD et H. D. HASKINS, *J. Biol. Chem.*, 1905-1906, **1**, 319.

⁽⁴⁸⁾ BUCH, *Z. physik. Chem.*, 1910, **70**, 74.

⁽⁴⁹⁾ G. H. BURROWS et G. N. LEWIS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1912, **31**, 994.

⁽⁵⁰⁾ THIELS et STROHEKER, *Ber.*, 1914, **47**, 945.

⁽⁵¹⁾ WEGSCHEIDER, *Z. anorg. Chem.*, 1922, **121**, 110 ; *Monatsh. Chem.*, 1917, **37**, 425.

⁽⁵²⁾ C. FAURHOLT, *Z. anorg. Chem.*, 1922, **121**, 110 et **122**, 132 ; *J. Chim. Phys.*, 1925, **22**, 1, 44 ; *Studien over Kuldioxyd*, etc., 1926, Copenhague.

⁽⁵³⁾ B. R. W. PINSENT, I. PEARSON et F. J. W. ROUGHTON, *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 1954.

⁽⁵⁴⁾ C. D. WEIR, *J. Applied Chem.*, 1957, **7**, 505.

⁽⁵⁵⁾ TERRES et BEHRENS, *Z. physik. Chem.*, 1928, **139**, 709.

⁽⁵⁶⁾ JÄNECKE, *Z. Elektrochem.*, 1929, **35**, 332.

⁽⁵⁷⁾ A. HATTERER, *Thèse complémentaire*, Paris, 1958.

De plus, toute méthode de dosage chimique (par gravimétrie ou volumétrie) suppose l'arrêt de l'évolution du système au temps t du dosage, sinon l'élimination d'un des constituants amènerait immédiatement une évolution rapide faussant le dosage. Cette « trempe » du système peut s'obtenir par une élévation brutale du pH (addition de soude concentrée). Cette obligation limite encore les possibilités analytiques.

Après essai de diverses méthodes nous avons utilisé pour résoudre ce problème l'oxydation de l'ammoniac (NH_3 , NH_4^+ , NH_4OH) par l'hypochlorite de sodium avec mesure du volume d'azote dégagé, l'azote du groupement NH_2 du carbamate restant inaltéré. A cet effet nous dissolvons une masse donnée du carbamate dans 250 cm³ d'eau à 0° C. Une prise d'essai de 25 cm³ est placée au temps t après la mise en solution dans un petit récipient en polythène flottant sur une solution alcaline d'hypochlorite de sodium (50 cm³ de NaClO pur 10° chlorométriques et 50 cm³ soude 3 N) contenue dans un erlenmeyer. Ce dernier est agité par une secoueuse et est relié à un nitromètre de Lunge permettant la mesure des volumes gazeux avec une précision de 1/100 environ.

La soude concentrée ajoutée à l'hypochlorite arrête la transformation du carbamate. Nous reviendrons, dans le dernier paragraphe, sur l'interprétation la plus plausible de ce fait. La soude empêche également la formation d'acide hypochloreux HClO par hydrolyse de l'hypochlorite. Les dosages d'ammoniac deviennent, en effet, inexacts lorsqu'on opère avec une solution de NaClO non additionnée de soude et *a fortiori* avec une solution diluée de HClO. Il y a, dans ce dernier cas, formation d'anhydride hypochloreux Cl₂O.

La méthode d'oxydation par NaClO échoue également en présence de certaines cations tels que $Cu(NH_3)_4^{++}$ (carbamate de cuivre). Dans ce cas en effet l'hypochlorite perd quantitativement son oxygène par agitation prolongée à froid (on sait que les sels de cobalt catalysent également cette décomposition à 70° C).

Ces difficultés et l'incertitude sur les réactions mises en jeu au cours de cette oxydation (et cela malgré un grand nombre de travaux) ⁽⁵⁸⁾, à ⁽⁶⁰⁾ nous ont alors amené à faire un étalonnage de cette méthode de dosage dans les conditions même de son emploi au moyen d'un microdosage iodométrique de l'azote ammoniacal ⁽⁶¹⁾.

Voici, par exemple, les résultats obtenus en appliquant ces deux méthodes (méthode volumétrique avec l'hypochlorite et méthode gravimétrique par iodométrie) à trois prises d'essai de 25 cm³ de carbamate

⁽⁵⁸⁾ BALARD, J. Pharm. Chim., 1826, 1, 12, 517; Ann. Chim. Phys., 1826, 2, 32, 337.

⁽⁵⁹⁾ CLUSIUS et RECHNITZ, Helv. Chim. Acta, 1952, 36, 59.

⁽⁶⁰⁾ RILEY, J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 3301.

⁽⁶¹⁾ H. LESTRA et G. ROUX, C. R. Acad. Sci., 1951, 233, 1453.

de sodium décimal, la réaction sur l'eau étant arrêtée aux temps 3, 7 et 15 minutes après la mise en solution ($t = 20^{\circ} \text{C}$).

Temps en minutes	3	7	15
Volumes d'azote (NaClO)	8,6 cm^3	13 cm^3	16,7 cm^3
Poids d'azote correspondants (NaClO) .	10,8 mg	16,3 mg	21 mg
Poids d'azote par iodométrie	11,1 mg	16,8 mg	22 mg

La comparaison des résultats obtenus montre leur bonne concordance et justifie donc l'utilisation de la méthode volumétrique (oxydation de l'ammoniac par NaClO). Toutefois, les chiffres obtenus avec la méthode gravimétrique sont un peu plus élevés, peut-être par suite de la formation avec NaClO d'une petite quantité de protoxyde d'azote partiellement soluble dans l'eau ⁽⁵⁹⁾ ⁽⁶⁰⁾.

Nous avons également tenté, sans succès, de trouver un oxydant sélectif analogue à NaClO permettant le dosage en solution aqueuse (à pH élevé) de l'ammoniac. Nous avons essayé, à cet effet, des solutions de ferricyanure de potassium, de chlorite de potassium, de persulfate de potassium (avec Ag^+). Les résultats sont négatifs pour les deux premiers oxydants et sans rapport apparent avec les masses des corps mis en jeu dans le cas du persulfate.

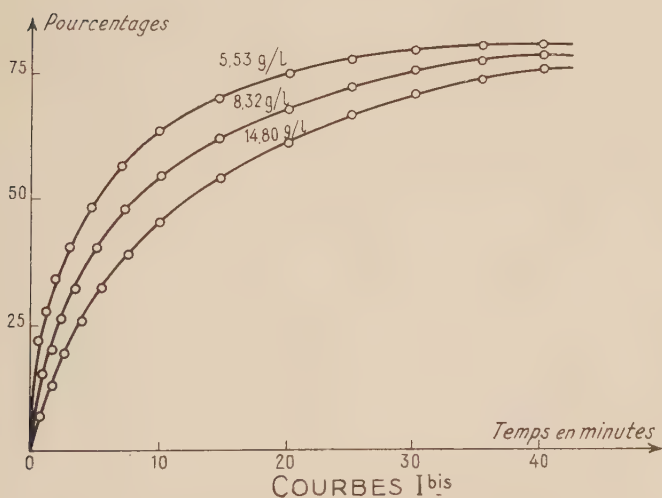
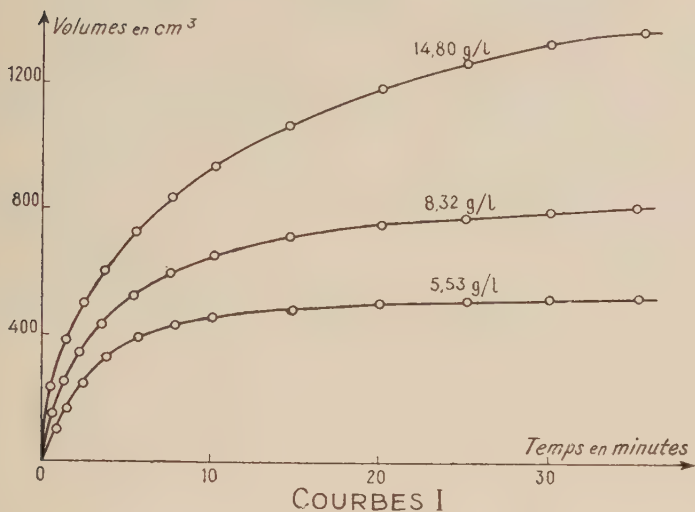
III. — Résultats expérimentaux.

Tous nos essais ont été effectués en solutions relativement diluées ($C < \frac{N}{5}$) et à basse température ($0 < t < 40^{\circ} \text{C}$). Les effets thermiques des réactions et la volatilité de certains corps (NH_3) sont, de ce fait, négligeables.

a) Essais avec le carbamate de sodium. — Nous citerons comme exemple trois essais effectués à 20°C avec des solutions $\text{N}/15$ (5,53 g/l), $\text{N}/10$ (8,32 g/l) et $\text{N}/5,6$ (14,8 g/l).

Les courbes I donnent les volumes d'azote dégagés par NaClO dans les conditions indiquées plus haut, en fonction du temps, pour un litre de solution (alors que les essais ont été effectués, en général, avec 25 cm^3 de solution). Les volumes gazeux sont donnés toutes corrections faites et sont ramenés, en particulier, aux conditions normales.

Les courbes I *bis* donnent les pourcentages de transformation en fonction du temps.



Ces courbes, d'allure exponentielle, sont très régulières. On peut remarquer l'augmentation du pourcentage de transformation avec la dilution, la limitation du processus d'hydrolyse (pourcentage limite légèrement variable mais inférieur à 90 p. 100 même après plusieurs jours).

Cette dernière constatation nous a engagé à tenter la réaction inverse, c'est-à-dire à faire réagir les produits de transformation les plus probables du carbamate, soit HCO_3^- et NH_3 , l'un sur l'autre.

Nous obtenons le même état d'équilibre. La réaction semble donc réversible.

Encouragé par ce résultat, nous avons essayé de déplacer l'équilibre obtenu en ajoutant à HCO_3^- dissous un excès de NH_3 (par rapport à la quantité stœchiométrique) ou un excès de NH_3 à $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{O}^-$ ou des quantités variables de NH_3 et HCO_3^- à du carbamate de sodium. Nous n'obtenons, dans aucun cas, un résultat indiscutable. La limite reste sensiblement la même, les écarts étant de l'ordre de grandeur des erreurs possibles.

Tous les essais mentionnés ci-dessus ont été effectués à des températures voisines de 20°C ($19 < t < 22^\circ \text{C}$). Nous avons jugé bon de les compléter par des essais effectués à 0°C et 40°C .

A cette dernière température les mesures sont incertaines du fait de la volatilité de l'ammoniac.

Les courbes II représentent les isothermes 0° , 20° , 40°C pour une solution $\frac{\text{N}}{5,6}$ (14,80 g/l).



b) Essais avec le carbamate de potassium et le carbamate d'argent. — Nous avons fait des essais avec ces deux carbamates en solution décimormale, soit 9,9 g/l pour le carbamate de potassium $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{OK}$ et 20,2 g/l pour le carbamate d'argent $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{OAg}(\text{NH}_2)_2$.

Nous donnons ci-dessous, en fonction du temps, les volumes d'azote obtenus par action de NaClO sur un litre de solution (à 20°C).

Temps en minutes	2	5	15	30
Carbamate Ag. . . .	344	492	724	872
Carbamate K	320	484	708	840
Carbamate Na. . . .	292	472	704	852

Les résultats sont à peu près les mêmes (toutes choses égales) que pour le carbamate de sodium.

Dans les trois cas, le cation neutre (au sens de Bronsted) ne modifie pas la réaction de l'eau sur l'anion $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{O}^-$. Nous obtenons là une nouvelle preuve de la fixation solide des 2NH_3 sur le cation argent.

c) **Essais avec le carbamate de lithium.** — Le carbonate de lithium répond à la formule $[\text{CO}(\text{NH}_2\text{OLi})_2\text{NH}_3]$. La cryoscopie dans la formiamide semble indiquer une dissociation du type :



Si le lithium est complexé comme l'argent, le comportement du carbamate de lithium en solution aqueuse doit être le même que celui du carbamate de sodium.

Nous obtenons les résultats suivants (pour 1 litre de solution) :

Temps en minutes	5	10	15	20
Carbamate lithium N/20	280 cm ³	420	500	520
Carbamate sodium N/10	472	628	704	772
Carbamate sodium N/10 + NH_3 N/20 .	280	440	560	640

Les volumes d'azote obtenus avec le carbamate de lithium se rapprochent plutôt des volumes obtenus avec un mélange de carbamate de sodium et d'ammoniac de même composition (du moins au départ) que des volumes obtenus avec du carbamate de sodium de même concentration.

L'ion $[\text{Li}_2\text{NH}]^{++}$ n'est donc pas stable en solution aqueuse.

IV. — Interprétation théorique.

a) **Forme empirique de l'équation cinétique.** — Avant de procéder à des hypothèses précises sur le mécanisme de la transformation des carbamates dans l'eau, nous avons essayé de trouver la forme de

l'équation cinétique de cette transformation. A cet effet, nous avons tracé à très grande échelle les courbes I relatives au carbamate de

sodium et nous avons déterminé graphiquement avec le maximum de soins les pentes de ces courbes à divers temps.

Ces résultats sont traduits par les courbes III représentant les pentes $\frac{dv}{dt}$ en fonction des volumes v . Ces courbes sont presque rectilignes en début de réaction, c'est-à-dire pour v faible. Le processus chimique est donc, dans ce domaine sensiblement du premier ordre.

Plus précisément, l'équation empirique de la partie rectiligne des courbes $\frac{dv}{dt} = f(v)$ est de la forme :

$$I \quad \frac{dv}{dt} = 0,98\sqrt{m} - \frac{v}{71\sqrt{m}}$$

m étant la masse de carbamate dissoute par litre d'eau, v le volume d'azote (cm^3) et t le temps en secondes. Par exemple :

Pour $m = 5,53 \text{ g/l} \left(\frac{N}{15} \right)$ à 20° C :

Temps de réaction (en minutes)	1	2	3	4	[5]
Volume v d'azote (en cm^3)	160	220	270	310	[335]
$10^3 \frac{dv}{dt}$ trouvé (en $\text{cm}^3/\text{seconde}$)	1 360	980	705	500	[480]
$10^3 \frac{dv}{dt}$ calculé	1 390	1 040	740	510	[360]

Remarques. — 1° Si l'on introduit dans les calculs la concentration initiale C du carbamate en moles par litre $C = \frac{m}{83}$ et les volumes gazeux d'azote en moles $V = \frac{v}{22\,400}$, la formule empirique indiquée ci-dessus devient :

I bis
$$\frac{dV}{dt} = \frac{3,96}{10^4} \sqrt{C} - \frac{V}{643\sqrt{C}}.$$

C'est la forme à laquelle doit se ramener l'équation cinétique générale pour V petit.

2° Le dilution relativement notable des solutions utilisées ($C < \frac{N}{5}$) légitime en première approximation dans les calculs le remplacement des activités par les concentrations (la concentration de l'eau étant considérée comme constante).

b) **Essai de justification théorique.** — Après réflexion sur les résultats exposés ci-dessus, le mécanisme de réaction qui nous a paru expliquer le mieux le comportement du carbamate de sodium (et plus généralement des carbamates de base forte) dans l'eau est le suivant : la première étape est une hydrolyse (au sens propre) du carbamate, hydrolyse justifiée par la faiblesse de la fonction acide de l'acide carbamique et pratiquement instantanée :



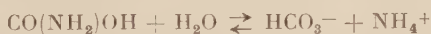
ou :



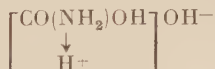
Puis l'acide carbamique instable se décompose suivant la réaction :



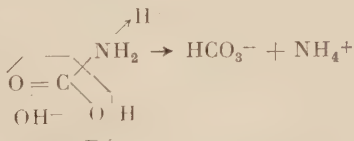
ou plus vraisemblablement :



avec peut-être formation transitoire d'un composé instable d'addition :



se décarboxylant en NH_4^+ et HCO_3^- :



Cette réaction constitue, selon nous, la phase lente de la transformation et impose sa cinétique à l'ensemble. Ensuite les ions HCO_3^-

et NH_4^+ évoluent de façon classique. En résumé, la solution nous semble être le siège des équilibres réversibles suivants :

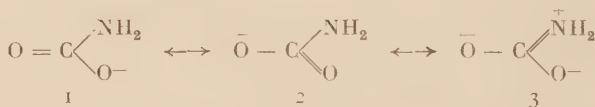
- 1) $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{O}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)\text{OH}$ p_K inconnu
- 2) $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{NH}_4^+$ étape lente
- 3 et 3 bis) $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $p_K = 6,46$
- 4) $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$ $p_K = 9,2$
- 5) $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{--} + \text{H}^+$ $p_K = 10,2$
- 6) $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ $p_{\text{H}_2\text{O}} = 14$

l'équation cinétique étant :

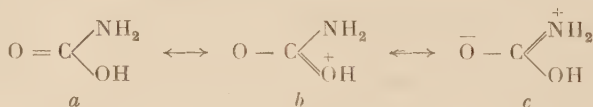
$$7) \quad \frac{d[(\text{NH}_3) + (\text{NH}_4^+)]}{dt} = k_1(\text{CONH}_2\text{OH}) - k_2(\text{HCO}_3^-)(\text{NH}_4^+).$$

Ce mécanisme explique bien la stabilisation des carbamates en solution alcaline et en particulier l'arrêt de la transformation carbamate $\rightarrow$ carbonate par une élévation brutale de pH . L'addition de OH^- en grande quantité rend, en effet, négligeable par déplacement d'équilibre la concentration des molécules $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{OH}$ ⁽⁶²⁾.

L'instabilité de ces molécules peut, dans une certaine mesure, se justifier théoriquement. L'ion $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{O}^-$ est un hydride de résonance :



alors que l'acide carbamique $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{OH}$ résonne entre les formules limites :



l'équivalence des schémas 1 et 2 pour l'ion doit augmenter son énergie de résonance et le stabiliser par rapport à l'acide. Ce dernier est un acide faible car seul le schéma *b* est favorable à l'expulsion du proton ⁽⁶³⁾ ⁽⁶⁴⁾. Un autre argument en faveur des réactions signalées ci-dessus est la justification facile de l'augmentation du rendement de la réaction avec la dilution (courbes I bis).

⁽⁶²⁾ A. TIAN et J. MATTI, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, 4, 43, 516.

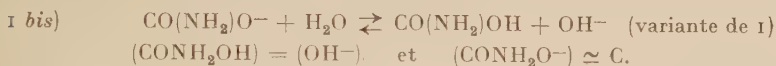
⁽⁶³⁾ L. PAULING, *The nature of the chemical bond*, C. U. P., Ithaca, 1939, 11 et 216.

⁽⁶⁴⁾ B. et A. PULMANN, *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson, Paris, 1952, 242 et 317.

Mais, surtout, il est possible de retrouver par le calcul l'équation cinétique empirique du début de réaction. En effet, la vitesse initiale de la réaction lente est donnée par l'expression :

$$7 \text{ bis}) \quad \frac{dV}{dt} = k_1(\text{CONH}_2\text{OH}).$$

Or, au début de la réaction on a, par suite de l'hydrolyse du carbamate suivant l'équation :



C concentration initiale de carbamate.

La loi de Guldberg et Waage, appliquée à 1 bis, donne alors :

$$(\text{CONH}_2\text{OH})^2 = \frac{C}{10^{14} K} \quad (K \text{ constante d'acidité de l'acide carbamique})$$

d'où :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{k_1}{10^7 \sqrt{K}} \sqrt{C},$$

ce qui est bien la forme à laquelle se ramène l'équation 1 bis pour $V=0$. Il est d'ailleurs possible de mener plus loin les calculs au prix de quelques approximations, ce qui, compte tenu des hypothèses simplificatrices déjà admises, ne permet que la détermination d'un ordre de grandeur vraisemblable pour les principaux paramètres de la réaction principale. On calcule les concentrations (CONH_2OH) , (NH_3) , (NH_4^+) et (HCO_3^-) en fonction de la concentration initiale $(\text{CONH}_2\text{ONa})$ du carbamate et du volume d'azote dégagé par action de NaClO .

L'équation cinétique 7 est alors identifiée terme à terme (pour de petites valeurs de V) avec l'équation empirique linéaire 1 bis signalée plus haut. Cette identification rend possible la détermination de la constante de vitesse k_1 et de la constante d'acidité K de l'acide carbamique. La constante k_2 est calculée ensuite en se plaçant à l'équilibre $\left(\frac{dV}{dt} = 0\right)$. Nous trouvons, tous calculs faits :

$$\begin{array}{ll} K \simeq 2 \cdot 10^{-9} & \text{soit} \quad p_K \simeq 8,7 \\ k_1 \simeq 0,18 & \text{et} \quad k_2 \simeq 0,05 \end{array}$$

Les résultats produits par les courbes II permettent le calcul de la constante k_1 à 20° C et à 40° C.

Nous trouvons :

$$\begin{array}{l} k_1 \simeq 0,01 \text{ à } 20^\circ \text{ C} \\ k_1 \simeq 2,34 \text{ à } 40^\circ \text{ C} \end{array}$$

Ces valeurs numériques permettent d'établir la courbe IV exprimant $\text{Log}_{\text{nép}} k_1$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

Les trois points représentatifs sont alignés. Le coefficient de température k_1 suit donc la loi d'Arrhénius :

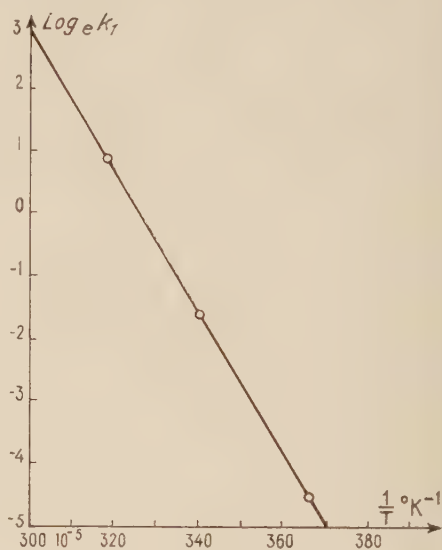
$$\text{Log}_{\text{nép}} k_1 = \text{Log}_{\text{nép}} A - \frac{Q}{RT},$$

ce qui donne une énergie d'activation :

$$Q \simeq 22\,800 \text{ cal}$$

et un facteur de fréquence :

$$A \simeq 10^{16} \text{ s}^{-1}$$



COURBE IV

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les fonctions d'acidité.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 10 décembre 1958.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN SARRAILH.

